

DERWENT-ACC-NO: 2004-284225

DERWENT-WEEK: 200462

DE 10243139 A1

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alloy for decorative or functional purposes e.g. as a coating material for buttons and sliding clasp fasteners and absorbing layers in solar cells contains tin, copper, bismuth and oxidic oxygen

INVENTOR: GASSNER, F; LEYENDECKER, K ; REISSMULLER, K ; WIRTH, G ; REISSMUELLER, K

PATENT-ASSIGNEE: OMG GALVANOTECHNIK GMBH[OMGGN]

PRIORITY-DATA: 2002DE-1043139 (September 17, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
AU 2003270208 A1	April 8, 2004	N/A	000	C25D 003/56
DE 10243139 A1	March 25, 2004	N/A	008	C22C 012/00
WO 2004027120 A1	April 1, 2004	G	000	C25D 003/56

DESIGNATED-STATES: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NI NO NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
AU2003270208A1	N/A	2003AU-0270208	September 16, 2003
AU2003270208A1	Based on	WO2004027120	N/A
DE 10243139A1	N/A	2002DE-1043139	September 17, 2002
WO2004027120A1	N/A	2003WO-EP10302	September 16, 2003

INT-CL (IPC): C22C009/00, C22C009/02 , C22C012/00 , C25D003/56 , C25D003/58 , C25D011/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10243139A

BASIC-ABSTRACT:

**NOVELTY - Alloy contains 1-15 % tin, 19-60 % copper, 30-80 % bismuth and 0-10 % oxidic oxygen.**

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) Coated object comprising a substrate and a layer made from the above alloy;
- (2) Electrolyte composition containing an ionogenic tin compound, an ionogenic copper compound and an ionogenic bismuth compound; and
- (3) Electrolytic process for the production of dark alloy layers comprising preparing a substrate to be coated as cathode, preparing the above electrolyte composition, electrolytically depositing a dark alloy layer onto the substrate and optionally post-treating the alloy layer.

USE - For decorative or functional purposes (claimed), e.g. as a coating material for buttons and sliding clasp fasteners and absorbing layers in solar cells.

ADVANTAGE - The alloy is free from nickel, lead, selenium, chromium and antimony and also silver, gold, platinum, palladium, ruthenium and iridium.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ALLOY DECORATE FUNCTION PURPOSE COATING MATERIAL BUTTON SLIDE

CLASP FASTEN ABSORB LAYER SOLAR CELL CONTAIN TIN COPPER BISMUTH  
OXIDATION OXYGEN

DERWENT-CLASS: L03 M11 M26 X15

CPI-CODES: L03-E05B; M11-A09; M11-B10; M26-B; M26-B00C; M26-B00T; M26-B03;  
M26-B03B; M26-B03T; M26-B13B; M26-B13C;

EPI-CODES: X15-A02A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2004-109135

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2004-225367



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 43 139 A1** 2004.03.25

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 43 139.6**  
(22) Anmeldetag: **17.09.2002**  
(43) Offenlegungstag: **25.03.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C22C 12/00**  
**C22C 9/02, C25D 11/00**

(71) Anmelder:  
**OMG Galvanotechnik GmbH, 73525 Schwäbisch  
Gmünd, DE**

(74) Vertreter:  
**Vossius & Partner, 81675 München**

(72) Erfinder:  
**Leyendecker, Klaus, Dr., 73568 Durlangen, DE;  
Wirth, Günther, 73560 Böbingen, DE; Reißmüller,  
Klaus, 73565 Spraitbach, DE; Gaßner, Franz, Dr.,  
86561 Aresing, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Dunkle Schichten**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Legierung, umfassend 1-15% Zinn, 19-60% Kupfer und 30-80% Bismut, ein elektrolytisches Verfahren und Elektrolytzusammensetzungen zu deren Herstellung sowie Verwendungen.

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft dunkle Bismut-Zinn-Kupfer-Legierungen, ionogene Bismut-, Zinn-, und Kupferverbindungen enthaltende Elektrolytzusammensetzungen und ein Verfahren zur Herstellung der Legierungen. Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der Legierungen zu dekorativen und funktionellen Zwecken.

[0002] Es ist seit langem bekannt, Metalloberflächen oder elektrochemisch abgeschiedene Schichten durch Behandlung mit chemischen Lösungen farblich zu verändern. Dieser Vorgang wird „Färben“ genannt [Nichtmetallische Anorganische Überzüge, W. Machu, Springer Verlag, Wien, 1952; Rezepte für die Metallfärbung und Metallüberzüge ohne Stromquelle, O.P. Krämer, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1994]. In der Vergangenheit wurde der für dekorative Anwendungen zumeist erwünschte graue oder schwarze Farbton mit unterschiedlichen Methoden erzielt. Bekannt sind beispielsweise das Schwarzfärben von Kupfer, Messing oder Bronze mit einer Lösung aus Kupfernitrat (sogenannte „Schwarzbrenne“), mit einer Lösung aus Kaliumhydroxid und Kaliumpersulfat (sogenannte „Persulfatbeize“) oder mit einem selenhaltigem Färbeverfahren, das Schwarzfärben von Eisen mit einer Lösung aus Arsentrioxid und Eisensulfat in Salzsäure (sogenannte „Arsenfärbung“) und das Schwarzfärben von Silber durch die sogenannte „Schwefelteberfärbung“.

[0003] Bei diesen herkömmlichen Färbeverfahren besteht der Nachteil, dass durch die oberflächliche chemische Umwandlung des zu färbenden Substrats nur eine dünne oberflächliche Farbschicht erzeugt wird, die sowohl in der zu erreichenden Schichtdicke als auch in Haftfestigkeit oder Haltbarkeit, z.B. bei mechanischer Beanspruchung, begrenzt ist. Ein weiterer Nachteil liegt in der hohen Reaktivität der Färbelösungen, die nur kurze Standzeiten erlaubt und eine Automation erschwert.

[0004] Neben der Färbung durch chemische Behandlung der zu färbenden Oberfläche sind elektrolytische Verfahren zur Erzeugung von Schichten mit grauer oder schwarzer Eigenfärbung bekannt, wie Schwarznickel, Schwarz-zinn, Schwarzchrom, Schwarzruthenium oder Zinn-Nickel-Legierungen.

**Stand der Technik**

[0005] In EP-B-0 808 921 ist die elektrolytische Erzeugung einer Sn-Cu-Pd-Legierung mit weißem Glanz und deren Verwendung zu dekorativen Zwecken beschrieben.

[0006] In JP-A-59023895 ist die elektrolytische Erzeugung einer schwarzen Beschichtung aus einer ternären Sn-Ni-Cu-Legierung beschrieben.

[0007] Die elektrolytische Färbung von eloxiertem Aluminium mit Metallsalzlösungen, die ein oder mehrere Metallsalze ausgewählt aus Nickel, Kobalt und Zinn enthalten, wird in US-A-4,022,671 oder

US-A-4,066,816 beschrieben.

[0008] Diese Verfahren erfordern teilweise eine komplizierte Prozessführung, einen hohen Energiebedarf oder die Verwendung teurer Materialien. Auch bestehen trotz Verbesserungen hinsichtlich der Schichtdicke und der Haftfestigkeit gegenüber durch oberflächliche chemische Umwandlung erzeugten Schichten weiterhin Nachteile hinsichtlich der Beständigkeit der erzeugten Schichten gegenüber mechanischer Beanspruchung, z.B. durch Verwendung oder Reinigung der beschichteten Gegenstände. Ein bekanntes Phänomen ist z.B. das Abblättern der Farbschichten von Reißverschlüssen oder Knöpfen beim Waschen.

**Aufgabenstellung**

[0009] Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Beschichtungsmaterial und ein Verfahren zu dessen Herstellung bereitzustellen, bei dem die genannten Probleme vermieden werden können.

[0010] Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch eine Legierung gelöst wird, die bestimmte Mengen an Zinn, Kupfer und Bismut enthält.

[0011] In der Vergangenheit wurden bereits ternäre Legierungen aus Bismut, Kupfer und Zinn oder Legierungen, die unter anderem diese Metalle enthalten, beschrieben.

[0012] Die Eigenschaften dieser Materialien variieren stark mit den Mengenverhältnissen der Metalle.

[0013] So wird in US-A-5,368,814 ein bleifreies Lötmetall mit einer niedrigen Soliduslinie beschrieben, das hauptsächlich aus Bismut und Zinn besteht (d.h. jeweils ca. 50 %, bezogen auf die Gesamtmenge an Bismut und Zinn) und daneben eine wirksame Menge einer die physikalischen und mechanischen Eigenschaften verstärkenden dritten Komponente, wie Indium, Kupfer, Silber oder Kombinationen davon enthält (z.B. 4 % Kupfer). Die Legierung wird als besonders nützliches Verbindungsmaterial in mikroelektronischen Anwendungen beschrieben.

[0014] Eine ritzfeste Bronzelegierung basierend auf Kupfer als Hauptbestandteil, die außerdem 1 – 13 Gew.-% Zinn, nicht mehr als 18 Gew.-% Zinn, 0.5 – 6 Gew.-% Bismut, 0.05 – 3 Gew.-% Antimon, nicht mehr als 1 Gew.-% Phosphor und weniger als 4 Gew.-% Blei enthält, ist in US-A-6,419,766 beschrieben.

[0015] Auf Kupfer basierende Gusslegierungen, die kleine Mengen an Bismut und Zinn enthalten sind z.B. in US-A-5,487,867 (0.1 – 7 Gew.-% Bismut und optional 2 – 6 Gew.-% Zinn), US-A-4,789,094 (1.5 – 7 Gew.-% Bismut und 1 – 12 Gew.-% Zinn) und in US-A-5,330,712 (0.1 – 7 Gew.-% Bismut und bis zu 16 Gew.-% Zinn) beschrieben.

[0016] In den genannten Druckschriften findet sich jedoch keinerlei Hinweis darauf, dass eine Legierung, die 1 – 15 Gew.-% Zinn, 19 – 60 Gew.-% Kupfer, 30 – 80 Gew.-% Bismut und 0 – 10 Gew.-% oxidi-

schen Sauerstoff aufweisen, die vorliegende Aufgabe löst.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist somit eine Legierung, umfassend a) 1 – 15 Gew.-% Zinn, b) 19 – 60 Gew.-% Kupfer, c) 30 – 80 Gew.-% Bismut und d) 0 – 10 Gew.-% Sauerstoff sowie deren Verwendung zu dekorativen oder funktionellen Zwecken.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein beschichteter Gegenstand umfassend ein Substrat und eine Schicht einer Legierung gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Elektrolytzusammensetzung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung, umfassend a) mindestens eine ionogene Zinnverbindung, b) mindestens eine ionogene Kupferverbindung, und c) mindestens eine ionogene Bismutverbindung.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von dunklen Legierungsschichten, umfassend die Schritte a) Bereitstellen eines zu beschichtenden Substrats als Kathode, b) Bereitstellen einer erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung, c) elektrolytisches Abscheiden einer erfindungsgemäßen dunklen Legierungsschicht auf dem Substrat, und d) gegebenenfalls Nachbehandeln der in Schritt c) erzeugten dunklen Legierungsschicht.

[0021] Die erfindungsgemäße Legierung umfasst 1 – 15 % Zinn, 19 – 60 % Kupfer, 30 – 80 % Bismut und 0 – 10 % oxidischen Sauerstoff. Alle auf die Legierung bezogenen -Angaben sollen im folgenden Gew.-% bedeuten.

[0022] Die Legierungen der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch eine dunkle Farbe aus. Die dunkle Farbe kann dabei je nach der genauen Zusammensetzung der Legierung zwischen braun, grau, dunkelblau, grau-blau und schwarz variieren. Durch Erhöhung des Sauerstoffgehaltes kann die Farbe ebenfalls variiert werden (z.B. grau/anthrazit: 0 % 0; dunkelgrau – schwarz: 1 – 2 % 0).

[0023] Die Legierungen der vorliegenden Erfindung können auch kleine Mengen an anderen Metallen, wie z.B. Eisen oder Aluminium enthalten. Unter der Bezeichnung „kleine Mengen“ sollen hierbei Mengen verstanden werden, die nicht mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% betragen.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Legierung im wesentlichen aus 1 – 15 % Zinn, 19 – 60 % Kupfer, 30 – 80 % Bismut und 0 – 10 % oxidischem Sauerstoff sowie unvermeidbaren Verunreinigungen. Derartige Verunreinigungen können z.B. aus dem Herstellungsverfahren oder den verwendeten Ausgangsmaterialien resultierende Verunreinigungen, wie Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff sein. Typischerweise liegen diese Verunreinigungen in Mengen in der Legierung vor, die nicht mehr als 3,0 Gew.-% betragen. Vorzugsweise liegen solche Verunreinigungen in Mengen vor, die nicht mehr als 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5

Gew.-% betragen. Dementsprechend beträgt die Menge an unvermeidbaren Verunreinigungen in den Legierungen der vorliegenden Erfindung etwa 0 bis etwa 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 0,5 Gew.-%.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Legierung im wesentlichen frei von einem oder mehreren Elementen ausgewählt aus Nickel, Blei, Selen, Chrom, und Antimon. Es ist besonders bevorzugt, dass die Legierung im wesentlichen frei von mindestens zwei Elementen, stärker bevorzugt frei von mindestens drei dieser Elemente und am stärksten bevorzugt frei von allen aufgezählten Elementen ist.

[0026] Der Ausdruck „im wesentlichen frei von“ bedeutet hierbei, dass die Menge dieser Elemente in der Legierung weniger als 2 Gew.-% beträgt. Bevorzugt ist die Menge kleiner als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,5 Gew.-% und am stärksten bevorzugt kleiner als 0,1 Gew.-%.

[0027] Die Legierungen dieser Ausführungsform weisen den zusätzlichen Vorteil auf, dass sie keine giftigen oder Allergien auslösenden Elemente enthalten und demgemäß auch der Einsatz von giftigen oder Allergien auslösenden Stoffen bei der Herstellung der Legierungen vermieden werden kann.

[0028] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist die Legierung im wesentlichen frei von einem oder mehreren Elementen ausgewählt aus Silber, Gold, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium.

[0029] Der Ausdruck „im wesentlichen frei von“ ist dabei wie vorstehend definiert.

[0030] Die Legierungen dieser Ausführungsform weisen den zusätzlichen Vorteil auf, dass sie besonders preisgünstig herzustellen sind.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Legierung im wesentlichen frei von Zink, wobei der Ausdruck „im wesentlichen frei von“ wie vorstehend definiert ist. Die Legierungen dieser Ausführungsform zeichnen sich durch eine besondere ausgeprägte Beständigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung aus.

[0032] In den Legierungen der vorliegenden Erfindung beträgt die Mengen an Zinn 1 – 15 %, vorzugsweise 1 – 10 % und besonders bevorzugt 1 – 2 %.

[0033] In den Legierungen der vorliegenden Erfindung beträgt die Mengen an Kupfer 19 – 60 %, vorzugsweise 29 – 60 % und besonders 39 – 60 %.

[0034] In den Legierungen der vorliegenden Erfindung beträgt die Mengen an Bismut 30 – 80 %, insbesondere 35 – 70 % und besonders bevorzugt 39 – 60 %.

[0035] Die die Legierung bildenden Metalle, d.h. Zinn, Kupfer und Bismut, sowie ggf. vorhandene weitere Metalle, können auch in oxidischer Form vorliegen. Dementsprechend beträgt die Menge an oxidischem Sauerstoff in den erfindungsgemäßen Legierungen 0 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 – 5 % und besonders bevorzugt 0 – 2 %.

[0036] Die Legierungen der Erfindung sind durch elektrolytische Abscheidung aus einer Elektrolytlösung erhältlich. Dabei wird zunächst ein zu beschichtendes Substrat bereitgestellt und als Kathode geschaltet.

[0037] Das Substrat ist nicht begrenzt und kann aus einem elektrisch leitenden aber auch aus einem elektrisch nicht leitenden Material bestehen. Im zuletzt genannten Fall ist es bevorzugt, das zu beschichtende Material zunächst mit einem Überzug aus einem elektrisch leitenden Material, z.B. einem Metall wie Palladium oder Kupfer, zu versehen.

[0038] Als elektrisch leitende Substrate eignen sich beispielsweise Zinn, Kupfer, Zink oder Legierungen aus diesen Metallen, wie z.B. Bronze oder Messing.

[0039] Als elektrisch nichtleitende Substrate eignen sich beispielsweise verschiedene Arten an Kunststoffen, keramische Materialien oder Glas.

[0040] Die Legierungskomponenten werden in Form einer Elektrolytzusammensetzung bereitgestellt, die mindestens eine ionogene Zinnverbindung, mindestens eine ionogene Kupferverbindung und mindestens eine ionogene Bismutverbindung enthält.

[0041] Darüber hinaus kann die Elektrolytzusammensetzung ein geeignetes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufweisen. Besonders bevorzugt wird eine wässrige Elektrolytzusammensetzung verwendet.

[0042] Die ionogenen Zinn-, Kupfer- und Bismutverbindungen sind hierbei in keiner Weise begrenzt, solange sie sich zur elektrolytischen Abscheidung eignen. Typischerweise werden dafür solche Verbindungen bevorzugt, die sich in dem ausgewählten Lösungsmittel lösen lassen.

[0043] Als Zinnverbindung werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, in denen Zinn in den Oxidationsstufen +2 und/oder +4 vorliegt. Als Kupferverbindung werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, in denen Kupfer in den Oxidationsstufen +1 und/oder +2 vorliegt. Als Bismutverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, in denen Bismut in den Oxidationsstufen +3 und/oder +5 vorliegt.

[0044] Die ionogene Zinnverbindung wird besonders bevorzugt aus Zinnsulfaten, Zinnchloriden, Zinnsulfonaten, Zinnoxalaten, Natriumstannaten, Kaliumstannaten und Gemischen davon ausgewählt.

[0045] Die ionogene Kupferverbindung wird bevorzugt aus Kupfersulfaten, Kupferchloriden, Kupfersulfonaten, Kupferoxalaten, Kupferoxiden und Kupfercyaniden, komplexen Kupferverbindungen und Gemischen davon ausgewählt.

[0046] Die ionogene Bismutverbindung wird bevorzugt aus Bismutnitraten, Bismutcarbonaten, Bismutcitrat, komplexen Bismutverbindungen und Gemischen davon ausgewählt.

[0047] Andere gegebenenfalls in der Legierung enthaltenen Metalle werden ebenfalls vorzugsweise in Form ihrer Salze eingesetzt.

[0048] Übliche Zusatzstoffe können der Elektrolyt-

zusammensetzung nach Bedarf zugesetzt werden. Dabei kann es sich um Hilfsmittel zur Einstellung des pH-Wertes, wie Alkalien (z.B. Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxid), anorganische Säuren (z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure) und deren Salze, Puffer oder organische Säuren (z.B. Hydroxycarbonsäuren, Citronensäure oder deren Salze) handeln. Auch Leitsalze (z.B. Alkalisalze von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), Komplexbildner (z.B. EDTA), Netzmittel (z.B. anionische, kationische oder zwitterionische Tenside) oder Glanzbildner (z.B. organische Stickstoffverbindungen wie polymere Umsetzungsprodukte aus Epichlorhydrin und Aminen) können nach Bedarf zugesetzt werden.

[0049] Die Elektrolytzusammensetzungen können beispielsweise aus alkalischen (cyanidhaltigen oder cyanidfreien), sauren oder neutralen Elektrolytzusammensetzungen ausgewählt werden.

[0050] Eine erfindungsgemäße alkalische, cyanidhaltige Elektrolytzusammensetzung kann beispielsweise

- a) 0,05 – 5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,05 – 5 g/l Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 10 – 200 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid,
- e) 10 – 200 g/l Komplexbildner
- f) 5 – 50 g/l einer Cyanidverbindung
- g) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner und
- h) 0,1 – 10 g/l Netzmittel

aufweisen.

[0051] Die Angabe „g/l Metallverbindung“ bezieht sich in der vorliegenden Erfindung auf die Menge an Metallatom in der Verbindung in g, wobei Gegenionen nicht miteingerechnet werden.

[0052] Die Kupferverbindung wird vorzugsweise aus Sulfaten, Chloriden, Sulfonaten, Oxalaten oder Oxiden ausgewählt.

[0053] Als Zinnverbindung wird vorzugsweise Kalium- oder Natriumstannat verwendet.

[0054] Als Bismutverbindung wird vorzugsweise eine Nitrat-, Carbonat- oder Citratverbindung verwendet.

[0055] Als Cyanidverbindung wird vorzugsweise Natrium- oder Kaliumcyanid verwendet.

[0056] Als Netzmittel und Glanzbildner können beispielsweise in den entsprechenden Medien beständige Tenside, z.B. kationische Tenside, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykol oder organische Stickstoffverbindungen, z.B. polymere Umsetzungsprodukte aus Epichlorhydrin und Aminen verwendet werden.

[0057] Der pH-Wert der Elektrolytzusammensetzung wird vorzugsweise auf einen stark alkalischen Bereich (z.B. pH 11 – 13) eingestellt.

[0058] Eine erfindungsgemäße alkalische, cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung kann beispielsweise

- a) 0,05 – 5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,05 – 5 g Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 10 – 200 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid,
- e) 10 – 200 g/l Komplexbildner,
- f) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner und
- g) 0,1 – 10 g/l Netzmittel

aufweisen.

[0059] Als Zinnverbindung wird vorzugsweise Natrium- oder Kaliumstannat verwendet.

[0060] Als Kupferverbindung wird vorzugsweise eine Sulfat-, Chlorid-, Oxalat- oder Oxidverbindung verwendet.

[0061] Als Bismutverbindung wird vorzugsweise eine Nitrat-, Citrat- oder Carbonatverbindung verwendet.

[0062] Als Netzmittel können beispielsweise in den entsprechenden Medien beständige Tenside, z.B. kationische Tenside, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykol und als Glanzbildner organische Stickstoffverbindungen, z.B. polymere Umsetzungsprodukte aus Epichlorhydrin und Aminen verwendet werden.

[0063] Als Komplexbildner können beispielsweise organische Säuren und deren Salze, Phosphonsäuren, Phosphonate, Glukonate, Glukoheptonsäuren, Glukoheptonate und Ethylendiamintetraessigsäure verwendet werden.

[0064] Der pH-Wert der Elektrolytzusammensetzung wird vorzugsweise stark alkalisch (z.B. pH 11 – 13) eingestellt.

[0065] Eine erfindungsgemäße neutrale Elektrolytzusammensetzung kann beispielsweise

- a) 0,05 – 5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,05 – 5 g/l Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 1 – 50 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid,
- e) 10 – 200 g/l Komplexbildner,
- f) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner und
- g) 0,1 – 10 g/l Netzmittel

aufweisen.

[0066] Als Kupferverbindung wird vorzugsweise eine Sulfat-, Chlorid-, Sulfonat-, Oxalat- oder Oxidverbindung verwendet.

[0067] Als Zinnverbindung wird vorzugsweise eine Sulfat- oder Chloridverbindung oder Natrium- oder Kaliumstannat verwendet.

[0068] Als Bismutverbindung wird vorzugsweise eine Nitrat-, Citrat- oder Carbonatverbindung verwendet.

[0069] Als Komplexbildner eignet sich beispielsweise Tetranatriumpyrophosphat.

[0070] Als Netzmittel können beispielsweise in den entsprechenden Medien beständige Tenside, z.B. kationische Tenside, mehrwertige Alkohole, z.B. Gly-

kol und als Glanzbildner organische Stickstoffverbindungen, z.B. polymere Umsetzungsprodukte aus Epichlorhydrin und Aminen verwendet werden.

[0071] Der pH-Wert der Elektrolytzusammensetzung wird vorzugsweise auf einen neutralen Bereich (pH 6 – 8) eingestellt.

[0072] Eine erfindungsgemäße weitere neutrale Elektrolytzusammensetzung kann beispielsweise

- a) 0,05 – 5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,05 – 20 g Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 10 – 200 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid,
- e) 10 – 200 g/l Komplexbildner,
- f) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner und
- g) 0,1 – 10 g/l Netzmittel

[0073] aufweisen.

[0074] Als Zinnverbindung wird vorzugsweise Natrium- oder Kaliumstannat verwendet.

[0075] Als Kupferverbindung wird vorzugsweise eine Sulfat-, Chlorid-, Oxalat- oder Oxidverbindung verwendet.

[0076] Als Bismutverbindung wird vorzugsweise eine Nitrat-, Citrat- oder Carbonatverbindung verwendet.

[0077] Als Netzmittel und Glanzbildner können beispielsweise in den entsprechenden Medien beständige Tenside, z.B. kationische Tenside, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykol oder organische Stickstoffverbindungen, z.B. polymere Umsetzungsprodukte aus Epichlorhydrin und Aminen verwendet werden.

[0078] Als Komplexbildner können beispielsweise organische Säuren und deren Salze, Phosphonsäuren, Phosphonate, Glukonate, Glukoheptonsäuren, Glukoheptonate und Ethylendiamintetraessigsäure verwendet werden.

[0079] Der pN-Wert der Elektrolytzusammensetzung wird vorzugsweise auf einen neutralen Bereich (pH 6 – 8) eingestellt.

[0080] Eine erfindungsgemäße saure Elektrolytzusammensetzung kann beispielsweise

- a) 0,005 – 0,5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,5 – 15 g/l Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 10 – 200 g/l Carbonsäure,
- e) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner,
- f) 0,1 – 10 g/l Netzmittel

aufweisen.

[0081] Als Kupferverbindung wird vorzugsweise eine Sulfat-, Chlorid-, Sulfonat-, Oxalat- oder Oxidverbindung verwendet.

[0082] Als Zinnverbindung wird vorzugsweise eine Sulfat- oder Chloridverbindung oder Natrium- oder Kaliumstannat verwendet.

[0083] Als Bismutverbindung wird vorzugsweise

eine Nitrat-, Citrat- oder Carbonatverbindung verwendet.

[0084] Der pN-Wert der Elektrolytzusammensetzung wird vorzugsweise auf einen sauren Bereich eingestellt (z.B. pH 1 bis 5) eingestellt.

[0085] Das Verhältnis der Metalle in der Legierung kann in dem Fachmann bekannter Weise durch das Verhältnis der Metalle in der Elektrolytzusammensetzung, durch die Art und Menge gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe und durch die Abscheidungsparameter, wie Stromdichte, Temperatur oder Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden.

[0086] Als Gegenelektrode können Anoden aus unlöslichen Materialien, wie platinisiertes Titan oder Graphit, verwendet werden. Ebenso möglich sind lösliche Anoden aus Bismut, Kupfer, Zinn oder Legierungen aus diesen Metallen.

[0087] Die Temperatur während der elektrolytischen Abscheidung wird vorzugsweise so gewählt, dass diese in einem Bereich von etwa 20 – 70 °C, vorzugsweise in einem Bereich von 50 – 60 °C liegt.

[0088] Die Stromdichte in der Elektrolytlösung wird vorzugsweise auf einen Bereich von etwa 0,1 – 5 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,2 – 0,5 A/dm<sup>2</sup> eingestellt.

[0089] Die Abscheidungsgeschwindigkeiten bewegen sich vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,01 – 0,5 µm/Minute, vorzugsweise bei 0,05 – 0,1 µm/Minute.

[0090] Mit dem Verfahren lassen sich Schichtdicken von 0,005 – 5 µm, vorzugsweise von 0,5 – 1 µm erzeugen.

[0091] Nach Abscheidung der gewünschten Schichtdicke können die Legierungen gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterzogen werden, um die Farbe der Legierung noch weiter zu stabilisieren. Dabei wird die Legierungsschicht mit einer sauerstoffabgebenden Substanz behandelt. Vorzugsweise wird dabei das beschichtete Substrat in eine Lösung dieser Substanz getaucht. Als sauerstoffabgebenden Substanzen eignen sich beispielsweise Peroxid- oder Persulfatverbindungen, wie Wasserstoffperoxid oder Ammoniumpersulfat.

[0092] Die Konzentration der Nachbehandlungslösung beträgt hierbei vorzugsweise 0,01 g/l – 5 g/l. Typische Tauchzeiten betragen zwischen 1 und 20 Minuten.

[0093] Die erfindungsgemäßen Legierungen besitzen eine charakteristische blaugraue bis schwarze Farbe und eignen sich zur Verwendung zu dekorativen Zwecken, z.B. als Überzugsmaterial von Bekleidungszubehör, wie Knöpfen oder Reißverschlüssen. Die Überzüge zeichnen sich durch eine gute Beständigkeit gegenüber Abnutzung durch mechanische Beanspruchung oder Reinigung aus. Die dunklen Legierungsschichten können aber auch zu funktionellen Zwecken, z.B. als absorbierende Schichten in Solaranwendungen verwendet werden. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Legierungen außerdem frei von giftigen oder teuren Stoffen und bieten weitere Vorteile hinsichtlich Wirtschaftlich-

keit und Verwendbarkeit.

[0094] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die darin aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen beschränkt.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

[0095] Ein alkalischer, cyanidhaltiger Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung:

0,35 g/l Kupfer als Kupfercyanid

3 g/l Zinn als Natriumstannat

0,5 g/l Bismut als Ammoniumbismutcitrat

20 g/l Dikaliumtartrat

10 g/l Kaliumcyanid

2 ml/l Methylenetetramin

0,1 ml/l Polyethylenimin

[0096] Bei 60°C und 0,5 A/dm<sup>2</sup> kann mit diesem Elektrolyten eine braun-schwarze Legierungsschicht abgeschieden werden. Die Farbe kann mit der unter Beispiel 6 aufgeführten Nachbehandlung zusätzlich stabilisiert werden.

### Beispiel 2

[0097] Ein alkalischer Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung

22 g/l Zinn als Natriumstannat

0,5 g/l Bismut als Ammoniumbismutcitrat

0,2 g/l Kupfer als Kupfersulfat

100 ml/l 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure)

120 g/l Kaliumhydroxid

0,2 ml/l Methylenetetramin

[0098] Bei 60°C und 0,5 A/dm<sup>2</sup> kann mit diesem Elektrolyten eine blaugrau-schwarze Legierungsschicht abgeschieden werden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit betrug ca. 0,05 µm/Minute. Die Farbe kann mit der unter Beispiel 6 aufgeführten Nachbehandlung zusätzlich stabilisiert werden.

### Beispiel 3

[0099] Ein neutraler Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung

22 g/l Zinn als Natriumstannat

0,5 g Bismut als Ammoniumbismutcitrat

0,2 g/l Kupfer als Kupfersulfat

100 ml/l Tetranatriumdiphosphat

Kaliumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes auf 8 +/- 1

0,2 ml/l Methylenetetramin

[0100] Bei 60°C und 0,5 A/dm<sup>2</sup> kann mit diesem Elektrolyten eine schwarze Legierungsschicht abgeschieden werden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit betrug ca. 0,05 µm/Minute. Die Farbe kann mit der unter Beispiel 6 aufgeführten Nachbehandlung zusätzlich stabilisiert werden.



## Beispiel 4

[0101] Ein saurer Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung

22g/l Zinn als Natriumstannat  
10 mg/l Kupfer als Kupfersulfonat  
2,5 g/l Bismut als Ammoniumbismutcitrat  
2,5 ml/l Methylentetramin  
1 ml/l Tensid

[0102] Bei 60°C und 0,5 A/dm<sup>2</sup> kann mit diesem Elektrolyten eine schwarze Legierungsschicht abgeschieden werden. Der pH-Wert der Elektrolyten betrug 2,5 +/- 0,5. Die Farbe kann mit der unter Beispiel 5 aufgeführten Nachbehandlung zusätzlich stabilisiert werden.

## Beispiel 5

[0103] Ein weiterer neutraler Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung

10 g/l Bismut als Bismutcitrat  
0,75 g/l Kupfer als Kupfersulfat  
22 g/l Zinn als Natriumstannat  
100 ml/l 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure)  
50 g/l Kaliumhydroxid  
2 ml/l Methylentetramin  
20 ml/l kationische Tenside

[0104] Bei 50 bis 60°C und 0,3 A/dm<sup>2</sup> kann mit diesem Elektrolyten eine graue, anthrazitfarbene Legierungsschicht abgeschieden werden. Die Abscheidungs geschwindigkeit betrug ca. 0,05 µm/Minute. Eine weitere Stabilisierung der Farbe durch Nachbehandeln fand nicht statt.

## Beispiel 6

Die Nachbehandlung erfolgte mit

[0105] 3g/l Perhydrit (z.B. Merck) = 0,1 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

[0106] Bei einer Behandlungszeit von 5 bis 10 Minuten bei 20 – 25 °C kann die Farbe der in den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Legierungen weiter stabilisiert werden.

## Patentansprüche

1. Legierung, umfassend

- a) 1 – 15 % Zinn
- b) 19 – 60 % Kupfer und
- c) 30 – 80 % Bismut
- d) 0 – 10 % oxidischen Sauerstoff.

2. Legierung nach Anspruch 1, wobei die Legierung eine dunkle Farbe aufweist.

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, wobei sie im wesentlichen frei von einem oder mehreren Elementen ausgewählt aus Nickel, Blei, Selen, Chrom und Antimon ist.

4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sie im wesentlichen frei von einem oder mehreren Elementen ausgewählt aus Silber, Gold, Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium oder Iridium ist.

5. Legierung im wesentlichen bestehend aus

- a) 1 – 15 % Zinn
  - b) 19 – 60 % Kupfer
  - c) 30 – 80 % Bismut
  - d) 0 – 10 % oxidischen Sauerstoff
- sowie gegebenenfalls unvermeidbaren Verunreinigungen.

6. Beschichteter Gegenstand umfassend ein Substrat und eine Schicht einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Elektrolytzusammensetzung, umfassend

- a) mindestens eine ionogene Zinnverbindung,
- b) mindestens eine ionogene Kupferverbindung, und
- c) mindestens eine ionogene Bismutverbindung.

8. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 7, umfassend

- a) 0,05 – 5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,05 – 5 g/l Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 10 – 200 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid,
- e) 10 – 200 g/l Komplexbildner
- f) 5 – 50 g/l einer Cyanidverbindung,
- g) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner und
- h) 0,1 – 10 g/l Netzmittel.

9. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 7, umfassend

- a) 0,05 – 5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,05 – 5 g Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 10 – 200 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid,
- e) 10 – 200 g/l Komplexbildner,
- f) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner und
- g) 0,1 – 10 g/l Netzmittel.

10. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 7, umfassend

- a) 0,05 – 5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,
- c) 0,05 – 20 g/l Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 1 – 50 g/l Kalium- oder Natriumhydroxid,
- e) 10 – 200 g/l Komplexbildner,
- f) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner und
- g) 0,1 – 10 g/l Netzmittel.

11. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 7, umfassend

- a) 0,005 – 0,5 g/l Kupfer als ionogene Kupferverbindung,
- b) 5 – 50 g/l Zinn als ionogene Zinnverbindung,

- c) 0,5 – 15 g/l Bismut als ionogene Bismutverbindung,
- d) 10 – 200 g/l Carbonsäure,
- e) 0,1 – 10 g/l Glanzbildner,
- f) 0,1 – 10 g/l Netzmittel.

21. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zu dekorativen oder funktionellen Zwecken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

12. Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei die ionogene Zinnverbindung aus Zinnsulfaten, Zinnchloriden, Zinnsulfonaten, Zinnoxalaten, Natriumstannaten, Kaliumstannaten und Gemischen davon ausgewählt ist.

13. Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei die ionogene Kupferverbindung aus Kupfersulfaten, Kupferchloriden, Kupfersulfonaten, Kupferoxalaten, Kupferoxiden, Kupfercyaniden, komplexen Kupferverbindungen und Gemischen davon ausgewählt ist.

14. Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 13, wobei die ionogene Bismutverbindung aus Bismutnitraten, Bismutcarbonaten, Bismutcitrat, komplexen Bismutverbindungen und Gemischen davon ausgewählt ist.

15. Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 14, weiterhin umfassend ein geeignetes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

16. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von dunklen Legierungsschichten, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen eines zu beschichtenden Substrats als Kathode,
- b) Bereitstellen einer Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 15,
- c) elektrolytisches Abscheiden einer dunklen Legierungsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5 auf dem Substrat, und
- d) gegebenenfalls Nachbehandeln der in Schritt c) erzeugten dunklen Legierungsschicht.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei Schritt c) bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, wobei Schritt c) bei einer Stromdichte von etwa 0,1 bis 5 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei Schritt d) das Behandeln der in Schritt c) erzeugten dunklen Legierungsschicht mit einer Sauerstoffabgebenden Substanz umfasst.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die sauerstoffabgebende Substanz aus Peroxidverbindungen und Persulfatverbindungen und Gemischen davon ausgewählt ist.